

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ КОКСУЮЩЕГОСЯ УГЛЯ ПРОДУКТАМИ ПИРОЛИЗА УГЛЕЙ С ВЫСОКИМ ВЫХОДОМ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

© Е.И. Малый¹

Национальная металлургическая академия Украины, 49000, г. Днепропетровск, просп. Гагарина, 4, Украина

¹ Малый Евгений Иванович, канд. техн. наук, доцент кафедры Металлургического топлива и огнеупоров, e-mail: mmetau_mtv@i.ua

В работе приведены результаты экспериментальных исследований модификации коксующегося угля летучими продуктами пиролиза угля с высоким содержанием летучих веществ. Установлено влияние высокомолекулярных углеводородов на свойства кокса и выход химических продуктов коксования.

Ключевые слова: коксующийся газовый уголь, выход летучих веществ, пиролиз, модификация.

Существует мнение, что в процессе коксования летучие продукты с ароматической составляющей в молекуле могут образовывать вторичные высокомолекулярные углеводородные продукты, которые, при прочих равных условиях, способствуют протеканию цепных свободно-радикальных процессов. Так, например, при наличии подвижных атомов водорода в макромолекулах возможны реакции передачи цепи [1]. Здесь температура процесса является важнейшим параметром, по степени влияния на глубину пиролиза органических углеродсодержащих веществ. В табл. 1 приведены возможные температурные области процесса пиролиза малометаморфизованного слабоспекающегося угля с высоким выходом летучих веществ [2].

Таблица 1

Возможные температурные области процесса пиролиза малометаморфизованного угля с высоким выходом летучих веществ

Степень пиролиза	Температура, °С	Физические и химические превращения	Образуемый продукт	Возможные области применения
Пиролиз не происходит	< 350	испарение	пирогенетическая влага и окклюди-рованные газы	первая стадия процесса
Низкая	400-750	первичная деструкция	первичные продукты деструкции: газ, смола, жидкость	производство бездымного топлива
Средняя	750-900	вторичные реакции	среднетемпературные продукты: газ, смола, жидкость и водород	производство бездымного топлива и металлургического кокса
Высокая	900-1100		высокотемпературные продукты: газ, смола, жидкость и водород	производство бездымного топлива и металлургического кокса

Данные таблицы показывают, что граничная температура начала процесса первичных реакций деструкции молекул угольного вещества составляет ~350 °С. Это подтверждается нашими данными, которые были получены в процессе проведения дериватографического анализа (рис. 1). Термографические кривые характеризуют термохимические превращения, которые происходят в процессе деструкции ОМУ при нагреве от 0 до 800 °С.

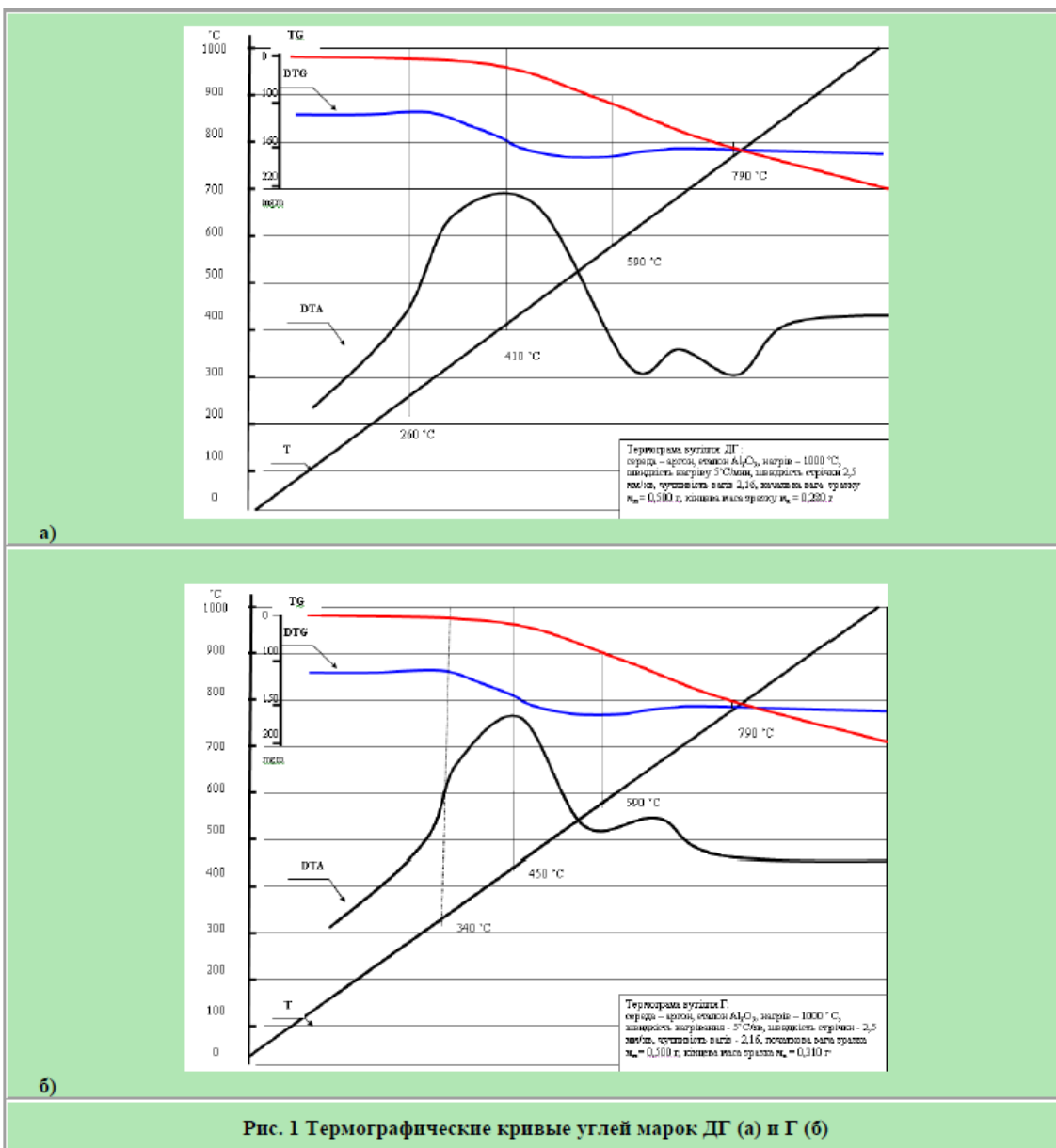
Если полученные данные отнести к существующей теории [3, 4], тогда термохимические превращения ОМУ в процессе нагрева определяются следующими стадиями:

I – Стадия начала нагрева угля и его нахождения в предпластическом состоянии. При этом само угольное зерно остаетя без внешних существенных изменений;

II – Стадия температурного перехода угля в пластическое состояние. За счет образования жидкоподвижной массы происходит взаимодействие угольных частиц в приграничных зонах и развиваются межмолекулярные связи, которые в даль-

нейшем могут сопровождаться возникновением ассоциированных кластеров;

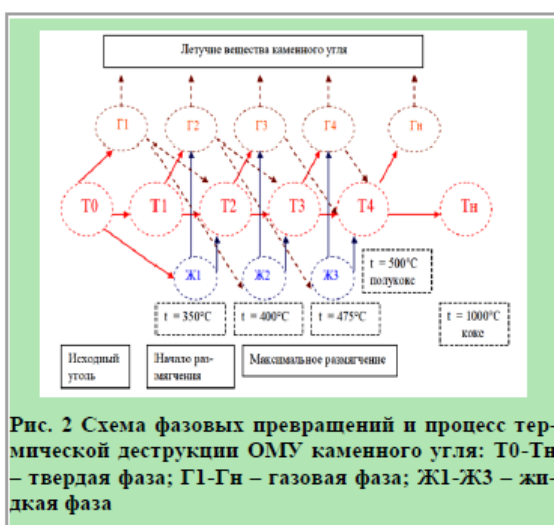
III – Стадия образования полукокса и кокса. В процессе роста и срашивания кластеров формируется новая система, которая представляет собой полукокк и при более высоких температурах нагрева группируется в твердое вещество с элементами графитоподобных структур – кокс.



Термограммы угля ДГ и Г дают хорошую возможность охарактеризовать каждую стадию их температурных превращений.

Уголь марки ДГ начинает деструкцию при температуре 260 °С, переходит в пластическое состояние при температуре ~300 °С и имеет период затвердения около 410 °С. Кривая тепловых эффектов (ДТА) дает возможность установить момент деструкции ОМУ, которая происходит при температуре 260 °С. Кривые скорости убыли массы (ДТG) и убыли массы (TG) характеризуют бурное образование летучих веществ с максимумом при температуре 410 °С.

После этой точки выход летучих веществ замедляется и при температуре 590 °С становится незначительным. Период характеризует процесс образования углеродистого остатка, который заканчивается при температуре 790 °С. Общий выход углеродистого остатка находится на уровне 56 %.



Термограмма газового угля характеризуется большей термохимической стойкостью к деструкции. Последняя начинается при температуре 340 °С и оканчивается около 450 °С. Период нахождения угля в пластическом состоянии соответственно находится в интервале температур 340-450 °С. Другие процессы, которые происходят в ОМУ газового концентрата, практически схожи с термохимическими превращениями ОМУ марки ДГ. Общий выход углеродистого остатка составляет 60 %.

Полученные данные не противоречат общей теории процесса термической деструкции ОМУ с высоким содержанием летучих веществ. В качестве примера приведем механизм термических превращений углей предложенный М.Г.Скляром и М.В.Лурье (рис. 2) [5].

Гипотетическая схема показывает, что основные процессы термической деструкции ОМУ происходят в температурном

интервале 350-475 °С. При температуре 500-1000 °С образуется новая углеродистая структура.

Исходя из вышеизложенного можно предположить, что летучие продукты пиролиза угольного концентрата марки ДГ оказывают воздействие на поверхность коксующегося угля марки Г и могут принимать участие в дальнейших процессах фазовых превращений ОМУ. На рис. 3 приведена гипотетическая схема подобного взаимодействия, построенная на основе схемы М.Г.Скляра и М.В.Лурье (см. рис. 2, [5]) в соответствии с температурами, которые характеризуют процессы образования летучих веществ из угля марки ДГ, и с полученными нами термограммами (см. рис. 1).



Рис. 3 демонстрирует возможность термообработки летучими продуктами пиролиза угля ДГ исходного газового угля еще до перехода последнего в предпластическое состояние. Последующее повышение температуры (260-410 °С) сопровождается активным образованием летучих веществ из пластической массы концентрата марки ДГ.

Для проверки высказанных предположений была выполнена предварительная обработка концентрата газового угля (с учетом температурных интервалов перехода угля в предпластическое и пластическое состояние) продуктами пиролиза угля ДГ. Процесс вели в шахтной печи со специаль-

но оборудованной ретортой [6]. В нижнюю часть реторты загружали 500 г длиннопламенного угля, а сверху, в соответствии с фиксированной температурной зоной предпластического состояния 320-340 °С, опускали вставку, которая содержала пробу исследуемого образца газового угля в количестве 100 г. После загрузки необходимого количества углей реторту закрывали крышкой с патрубком для отвода парогазовых продуктов. Процесс модификации вели до температуры низа реторты 800-850 °С. При этом температура в зоне модификации оставалась постоянной до конца процесса, который длился в течение двух часов. Модифицированный уголь охлаждался в эксикаторе.

Для того, чтобы убедиться, идет ли процесс модификации, или изменения свойств газового угля являются следствием только термического воздействия, пробу газового угля подвергли обработке по выше описанной методике, но без модификатора.

Используя метод определения выхода химических продуктов коксования [7], исследовали базовый, модифицированный и термически подготовленный газовый уголь. В табл. 2 приведен материальный баланс процесса коксования газового концентрата: базового, модифицированного и термически подготовленного без модификатора.

Таблица 2

Материальный баланс процесса коксования газового концентрата: базового (1), модифицированного (2) и термически подготовленного без модификатора (3)

Наименование	Выход продуктов					
	1		2		3	
	г	%	г	%	г	%
Исходные материалы						
Сухой уголь	18,5	91,9	19,0	95	19,0	95
Гигроскопическая влага	1,5	8,1	1,0	5	1,0	5
Итого	20	100	20	100	20	100
Продукты						
– кокс	14,33	71,65	15,00	75,00	14,45	72,25
– смола	0,85	4,26	0,70	3,52	0,87	4,35
– аммиак	0,07	0,34	0,07	0,35	0,07	0,35
– вода общая	0,86	4,28	0,94	4,70	0,90	4,50
– сероводород	0,15	0,76	0,17	0,87	0,17	0,85
– углекислый газ	0,07	0,32	0,08	0,36	0,08	0,40
– неопредельные углеводороды	0,18	0,91	0,19	0,96	0,19	0,95
– сырой бензол	0,16	0,81	0,15	0,75	0,16	0,80
– коксовый газ	3,33	16,67	2,70	13,49	3,11	15,55
Итого	20	100	20	100	20	100

Сравнивая полученные результаты, можно сказать, что после модификации газового угля наблюдается прирост выхода углеродистого остатка и снижение выхода основных химических продуктов коксования, – таких, как сырой бензол, каменноугольная смола и коксовый газ. Что касается термической обработки без модификатора, то этот вариант дает эффект, промежуточный между вар. 1 и вар. 2, причем более приближенный к первому. Это показывает, что в процессе модификации сказывается положительное влияние образующихся летучих углеводородов из малометаморфизованного длиннопламенного угля. По-видимому, последние склонны под воздействием температуры и других факторов к образованию более сложных углеводородных структур. Они оказывают значительное влияние в процессе формирования начальных кластерных составляющих углеродистого тела кокса, которые в дальнейшем в

той или иной степени определяют его характерные физико-механические и физико-химические свойства.

С целью более детального анализа взаимодействия углей в лаборатории ГП «УХИИ» проводили коксования базового газового угля (вариант 1) и послойной загрузки (вариант 2), которая состояла из 70 % Г (верх) и 30 % ДГ (низ), разделенных в реторте таким же образом, как и в предыдущем эксперименте. Процесс вели в пятикилограммовой печи до температуры 1050-1100 °С.

Результаты испытаний (табл. 3) дают возможность косвенно установить, что углеводороды летучих продуктов пиролиза угля марки ДГ участвуют в процессе модификации. Это приводит к активизации процессов взаимодействия всех компонентов пластической массы угля марки Г, в дальнейшем обуславливая изменение формирования структуры углеродистого тела кокса.

Таким образом, на основании выполненных исследований механизм взаимодействия углей в процессе термического пиролиза можно представить следующим образом. Ароматические углеводороды летучих продуктов угля марки ДГ до перехода угля марки Г в пластическое состояние взаимодействуют с его зернами и за счет адгезионных сил располагаются на поверхности последних. Образующиеся паргазовые продукты угля марки Г вынуждены

проходить через образовавшийся адгезионный слой, адсорбируясь его компонентами и вступая с ними в физико-химическое взаимодействие по различным механизмам. Образовавшиеся в результате надмолекулярные продукты в дальнейшем взаимодействуют с ОМУ. При этом вероятно возрастает выход пластической массы и, как следствие, повышается спекаемость.

Таблица 3

Характеристика коксов, полученных в лаборатории ГП «УХИИ»

Вариант	Технический анализ, %			Выход и прочность кокса, %					Абразивная твердость по Гинзбургу, мг	Структурная прочность по Грязнову, %	Реакционная способность по ГОСТ10089, см ³ /г·с	Действительная плотность, г/см ³	Кажущаяся плотность, г/см ³	Пористость, %	
	A ^d	St ^d	V ^{daf}	V _K	K ₅₀	П ₄₀	П ₂₅	И ₁₀							
1	0,52	0,41	1,1	65,46	80,8	44,8	63,9	24,6	46,6	77,4	1,49	1,709	0,738	56,8	
2	Г	0,52	0,52	1,2	64,48	90,0	56,0	72,9	16,4	58,3	79,3	1,33	1,727	0,787	54,4
	ДГ	0,80	0,80	1,3	63,70	82,1	48,6	62,9	30,9	46,5	55,4	1,63	1,669	0,870	47,9

Проведенные исследования взаимодействия углей низкой стадии метаморфизма при термическом пиролизе представляют практический интерес с точки зрения поиска новых путей получения кокса – особенно для недоменного процесса.

Библиографический список

1. Старовойт А.Г. Влияние различных способов термической подготовки углей и угольных шихт на качество кокса. Сообщение 1. Экспериментальная часть / А.Г.Старовойт, Е.И.Малый, М.С.Чемеринский // Углехимический журнал. – 2012. – № 1-2. – С. 9-14.
2. Radenovich A. Pyrolysis of coal / A.Radenovich // *Chem. Ind.* – 2006. – № 55 (7-8). – P. 311-319.
3. Глуценко И.М. Прогноз качества кокса / И.М.Глуценко. – М.: Металлургия, 1976. – 200 с.

4. Грязнов Н.С. Пиролиз углей в процессе коксования / Н.С.Грязнов. – М.: Металлургия, 1983. – 185 с.

5. Скляр М.Г. Пути изучения механизма термических превращений углей / М.Г.Скляр, М.В.Турье / В сб. Теория и практика подготовки и коксования углей. – М.: Металлургия, 1976. – С. 44-54.

6. Старовойт М.А. Исследование взаимодействия углей низкой степени метаморфизма при термическом воздействии / М.А.Старовойт, Е.И.Малый // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2010. – № 7. – С. 35-39.

7. Скляр М.Г. Химия твердых горючих ископаемых: лабораторный практикум / М.Г.Скляр, Ю.Б.Тютюнников. – К.: Вища Школа, 1985. – 247 с.

8. Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей / М.Г.Скляр. – М.: Металлургия, 1984. – 201 с.

Рукопись поступила в редакцию 31.11.2015

MODIFICATION OF THE PROPERTIES OF COKING COAL BY PRODUCTS PYROLYSIS OF COALS WITH HIGH VOLATILE CONTENT Report 1. Experimental study

© Malyi E.I., PhD in technical sciences (NMetAU)

The results of experimental studies of the modification of coking coal by volatile pyrolysis products of coal with high volatile substances has been shown. It has been observed the influence of high molecular weight hydrocarbons on the properties of coke and on the output of chemical coking products.

Keywords: gas coal, volatile substances, pyrolysis, modification.